# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-357625 (P2000-357625A)

(43)公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)

| (51) Int.Cl.7 |      | 識別記号  | 識別記号 FI |      |         | テーマコード(参考) |  |
|---------------|------|-------|---------|------|---------|------------|--|
| H01G          | 4/12 | 364   | H01G    | 4/12 | 364     | 5 E 0 O 1  |  |
|               | 4/30 | 301   |         | 4/30 | 301D    | 5 E 0 8 2  |  |
|               |      | 3 1 1 |         |      | 3 1 1 D | 5 E 3 4 3  |  |
| H 0 5 K       | 3/20 |       | H 0 5 K | 3/20 | В       |            |  |

審査請求 有 請求項の数10 OL (全 12 頁)

| (21)出願番号 | 特願平11-16919                            | 2  |
|----------|--|----|
| (乙)八田関金子 | ************************************** | ٠, |

平成11年6月16日(1999.6.16) (22)出願日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 宮下 正孝

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外1名)

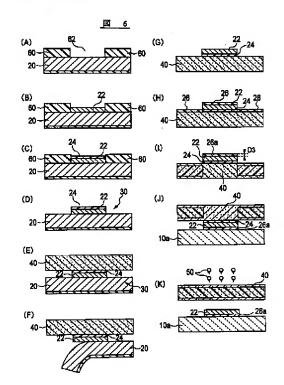
最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 金属膜の転写方法および積層セラミック電子部品の製造方法

#### (57)【要約】 (修正有)

【課題】 製造ラインの自動化に適した積層セラミック 電子部品の製造方法を提供する。

【解決手段】 基体20の表面に所定パターンで金属膜 22が形成され、前記金属膜22の表面に第1接着層2 4が形成されている金属膜転写用部材30の第1接着層 24側を、多孔性中間媒体40の表面に接触させる第1 接触工程と、前記多孔性中間媒体40から前記基体20 を引き離し、前記多孔性中間媒体40の表面に前記第1 接着層24を介して所定パターンの金属膜22を転写す る第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜22が転 写された多孔性中間媒体40の金属膜22側をグリーン シート10aに接触させる第2接触工程と、前記第1接 着層24の接着力を弱める工程と、所定パターンの金属 膜22が転写されたグリーンシート10aを、他のグリ ーンシートと共に積層する積層工程と、積層されたグリ ーンシート10aを焼成する焼成工程とを有する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、

1

前記多孔性中間媒体から前記基体を引き離し、前記多孔性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する第1転写工程と、

前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体 の金属膜側を被転写部材に接触させる第2接触工程と、 前記第1接着層の接着力を弱める工程と、

前記被転写部材から前記多孔性中間媒体を引き離し、前 記被転写部材の表面に所定パターンの金属膜を転写する 第2転写工程とを有する金属膜の転写方法。

【請求項2】 前記第2接触工程前に、前記多孔性中間 媒体に転写された所定パターンの金属膜の表面に第2接 着層を形成する工程を有する請求項1記載の金属膜の転 写方法。

【請求項3】 前記第1接着層の接着力を弱めるため に、前記第1接着層へ前記第1接着層を溶解可能な薬液 20 を供給することを特徴とする請求項1または2記載の金 属膜の転写方法。

【請求項4】 前記基体が導電性である請求項1~3の何れかに記載の金属膜の転写方法。

【請求項5】 前記第1接着層が、電着塗装法により形成された接着層である請求項1~4の何れかに記載の金属膜の転写方法。

【請求項6】 前記多孔性中間媒体が、紙または不織布である請求項1~5の何れかに記載の金属膜の転写方法。

【請求項7】 基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、

前記多孔性中間媒体から前記基体を引き離し、前記多孔 性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パター ンの金属膜を転写する第1転写工程と、

前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートに接触させる第2接触工程

前記第1接着層の接着力を弱める工程と、

前記グリーンシートから前記多孔性中間媒体を引き離し、前記グリーンシートの表面に所定パターンの金属膜を転写する第2転写工程と、

前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシート を、他のグリーンシートと共に積層する積層工程と、

積層されたグリーンシートを焼成する焼成工程とを有する積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】 前記第2接触工程前に、前記多孔性中間 媒体に転写された所定パターンの金属膜の表面に第2接 50 着層を形成する工程を有する請求項7記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】 前記第1接着層の接着力を弱めるために、前記第1接着層へ前記第1接着層を溶解可能な薬液を供給することを特徴とする請求項7または8記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項10】 前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断する切断工程を有する請求項7~9の何れかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

#### 10 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、金属膜の転写方法 および積層セラミック電子部品の製造方法に関する。 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化や省資源の観点から、積層セラミック電子部品の小型化、特に積層セラミックコンデンサにおいては、積層・多層化による大容量化が急速に進展しており、内部電極についても、より薄く均一で欠陥の少ないものが必要とされている。

20 【0003】積層セラミック電子部品の内部電極の形成 方法は、金属粉末と有機結合剤からなる金属ペーストを スクリーン印刷によりセラミックグリーンシートに印刷 する方法が一般的である。

【0004】しかしながら、従来のスクリーン印刷法では、原料金属粒子の粒子サイズまたはスクリーンの厚さなどにより薄層化に限界があり、また電極が粒子の焼結によって形成されることから、薄層化するほど電極が不連続となりやすいという問題がある。

【0005】そこで、各種薄膜形成法により形成された 金属膜を用いて内部電極を構成する積層セラミック電子 部品の製造方法が提案されている。

【0006】たとえば、特公平7-54780号公報、特開平4-314876号公報、特開平8-115847号公報、特開平5-74651号公報などで提案されている製造方法は、シリコーンコートなどの剥離処理を施した合成樹脂または金属よりなるキャリアフィルム上に、真空成膜法単独、または真空成膜法と湿式メッキ法との組み合わせにより作製した金属膜を、熱圧着により、セラミックグリーンシートへ転写するというもので40ある。

【0007】また、特開平6-231999号公報、特開平10-125556号公報、特開平10-208980号公報で提案されている製造方法は、合成樹脂よりなるキャリアフィルム上に、無電解メッキ法により作製した金属膜を、熱圧着または熱転写法により、セラミックグリーンシートへ転写するというものである。

【0008】すなわち、従来から提案されている積層セラミック電子部品の製造方法は、キャリアフィルム上に各種薄膜形成法により形成された金属膜を、直接、セラミックグリーンシートへ転写するというものであった。

3

#### [0009]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、接着性がほとんどない純金属膜を、一般に有機結合剤の含有量が少なく、壊れやすいセラミックグリーンシート上に、欠陥なく転写することは困難である。このため、従来の積層セラミック電子部品の製造方法では、概ね、50℃以上の加熱および20kg/cm²以上の加圧が必要とされ、転写条件に制約を伴っている。この場合、所定の温度に加熱し、また所定の圧力に加圧するためには、一定の時間を必要とするので生産性が低く、また、加熱手段を備えた高圧を発生するプレス機を必要とし、設備コストが高くなるという問題点があった。

【0010】また、従来の積層セラミック電子部品の製造方法では、壊れやすいセラミックグリーンシートの表面に金属膜が形成されたキャリアフィルムを直接的に押し付けて金属膜を転写する直接転写法を採用しているため、セラミックグリーンシート上の金属膜パターン周囲に相当する部分が破壊されやすいという課題がある。これは、被転写部材であるセラミックグリーンシートの厚みがたとえば5μm以下のように極めて薄くなり、クッション効果が小さくなってくると、転写時にかけられる圧力を吸収できないためと考えられる。

【0011】本発明の第1の目的は、こうした従来技術の問題点を解決し、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい被転写部材の表面に、きわめて容易且つ確実に転写することができ、特に転写ラインの自動化に適した金属膜の転写方法を提供することにある。

【0012】また、本発明の第2の目的は、厚みが薄く 且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック 電子部品を、きわめて容易且つ低コストで製造すること ができ、特に製造ラインの自動化に適した積層セラミッ ク電子部品の製造方法を提供することにある。

#### [0013]

【課題を解決するための手段】(1)上記第1の目的を達成するために、本発明に係る金属膜の転写方法は、基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、前記多孔性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体の金属膜側を被転写部材に接触させる第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程と、前記被転写部材から前記多孔性中間媒体を引き離し、前記被転写部材の表面に所定パターンの金属膜を転写する第2転写 部材の表面に所定パターンの金属膜を転写する第2転写工程とを有する。

【0014】(2)上記第2の目的を達成するために、 本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、基 50 4

体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、前記多孔性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートに接触させる第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程と、前記がリーンシートから前記多孔性中間媒体を引き離し、前記グリーンシートから前記多孔性中間媒体を引き離し、前記グリーンシートの表面に所定パターンの金属膜が転写する第2転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写する第2転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシートを、他のグリーンシートと共に積層する積層工程と、積層されたグリーンシートを焼成する焼成工程とを有する。

【0015】前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断させる切断工程を有することが好ましい。

【0016】(3)前記第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程との順序は特に限定されない。すなわち、前記多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートなどの被転写部材の表面に接触させた後に、前記多孔性中間媒体に形成された第1接着層の接着力を弱めることとしてもよい。また、前記多孔性中間媒体に形成された第1接着層の接着力を弱めた後に、前記多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートなどの被転写部材の表面に接触させてもよい。後者の場合、第1接着層の接着力を弱めた後、被転写部材の表面に接触させるまでの間に、多孔性中間媒体の表面に接触させるまでの間に、多孔性中間媒体の表面に保持することが好ましい。

【0017】前記第1接着層の接着力を弱めるために、前記第1接着層へ前記第1接着層を溶解可能な薬液を供給することが好ましい。

【0018】本発明において用いられる溶解用薬液は、前記第1接着層を構成する樹脂との関係で適宜決定される。たとえば、第1接着層を構成する樹脂がアクリル酸エステル系の場合には、薬液はメタノール、エタノール、エチレングリコールまたはグリセリンなどの有機溶剤が好ましい。また、接着層を構成する樹脂がアニオン型電着樹脂の場合には塩基性水溶液が、カチオン型電着樹脂の場合には酸性水溶液が、それぞれ好ましい。なお、薬液が酸性または塩基性水溶液の場合には、たとえば、酢酸、アンモニア、炭酸アンモニウムまたはエタノールアミンなどの揮発性の溶質を選択することが好ましい。

【0019】(4)前記第2接触工程前に、前記多孔性中間媒体に転写された所定パターンの金属膜の表面に第2接着層を形成する工程を有することが好ましい。

【0020】前記第2接着層は、金属膜転写用部材の第 1接着層を溶解する前記薬液に溶解しないように選択さ れた有機結合剤および必要に応じて添加される可塑剤を含んで構成されていることが好ましい。たとえば、第1接着層を溶解する薬液が水溶液系の場合には、有機結合剤としてはアクリル樹脂やエチルセルロースなど、可塑剤としてはフタル酸エステル類が使用可能である。また、前記薬液が有機溶剤系の場合には、前記薬液に溶解しないアクリル樹脂と可塑剤の組み合わせのほか、有機結合剤としてはポリビニルアルコール、可塑剤としてはエタノールアミンなども使用可能である。

【0021】前記第2接着層は、金属膜と同等程度に薄 10 く、かつ均一であることが好ましい。具体的な厚みは、好ましくは $0.1\sim10\mu m$ 、さらに好ましくは $0.1\sim1.0\mu m$ である。

【0022】前記第2接着層の形成方法は、特に限定されず、第2接着層を構成する樹脂溶液中に、前記所定パターンの金属膜が第1接着層を介して転写された多孔性中間媒体を浸漬し、乾燥することにより形成してもよい。また、第2接着層を構成する樹脂溶液を、前記所定パターンの金属膜が第1接着層を介して転写された多孔性中間媒体の金属膜面側に、コーティングあるいは噴霧20などして形成することとしてもよい。いずれにしても、多孔性中間媒体の表面に存在する樹脂溶液は、媒体内に吸収され、第2接着層は、所定パターンの金属膜の表面にのみ形成される。

【 O O 2 3 】 (5 ) 本発明に用いられる多孔性中間媒体としては、前記第 2 接着層を構成する樹脂溶液を吸収できる程度の多孔性と、適度な柔軟性と、高強度とを有するものが好ましく、たとえば、沪紙やケント紙などの紙、ポリエチレン、ポリエステル、ボリプロピレン、キュプラまたはレーヨン製などの不織布などを挙げることができる。中でも、水による伸縮の少ない合成樹脂製不織布が好ましい。

【0024】(6)本発明に用いられる金属膜転写用部材の第1接着層は、熱可塑性有機高分子を含んで構成されていることが好ましい。

【0025】前記第1接着層に含まれる熱可塑性有機高 分子が、アクリル系樹脂またはアクリル共重合系樹脂で あることが好ましい。

【0026】前記第1接着層の厚みは、多孔性中間媒体に接着可能な程度の厚みであればよく、特に限定されないが、好ましくは $0.1\sim10\mu$ m、さらに好ましくは $0.1\sim1\mu$ mである。また、金属膜の厚みも、特に限定されないが、好ましくは $0.1\sim30\mu$ m、さらに好ましくは $0.1\sim1.5\mu$ mである。

【0027】前記第1接着層の形成方法は、特に限定されず、たとえば、電着塗装法や噴霧塗装法、印刷法などの方法を挙げることができる。ただし、金属膜表面にのみ形成できる観点からは電着塗装法により形成することが好ましい。

【0028】(7)本発明に用いられる金属膜転写用部 50

材の前記基体は、たとえば導電性である。前記基体の表面に形成された金属膜のパターンとしては、特に限定されず、たとえば前記基体の表面で相互に分離された孤立パターンの集合である。前記金属膜は、電解メッキ法により形成された金属膜であることが好ましい。

【0029】前記基体は絶縁性であっても良い。第1接着層を電着塗装により形成する場合には、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンは、前記基体の表面で連なっているパターンである。また、この場合において、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンは、

電着塗装時の電圧印加用電極として用いられるパッド部を有するパターンであることが好ましい。 【0030】本発明において、基体の具体的形状は特に

【0030】本発明において、基体の具体的形状は特に限定されないが、シート状であることが好ましい。また、基体の表面は平滑であることが好ましい。

【0031】(8)本発明に用いられる金属膜転写用部 材は、たとえば、基体の表面に所定パターンで金属膜を 形成する工程と、前記金属膜の表面に電着塗装法により 熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有 する製造方法により製造することができる。

【0032】特に、前記基体として、導電性基体を用い、当該基体の表面には、電解メッキ法によりパターン化された金属膜を形成し、その金属膜上のみに電着塗装法によって前記第1接着層を形成することが好ましい。【0033】

【作用】本発明に係る金属膜の転写方法では、金属膜転写用部材から金属膜を直接的に被転写部材に転写していた従来の方法とは異なり、金属膜を、一旦、紙などの高い強度を持つ中間媒体に転写しておき、これを用いてセラミックグリーンシートなどの被転写部材の表面に金属膜を転写させる。

【0034】中間媒体に金属膜を転写するときには、中間媒体が破壊するおそれは少なく、転写のための温度や圧力の制御が容易であり、より完全な転写が可能である。中間媒体からセラミックグリーンシートなどの被転写部材に転写するときには、中間媒体と金属膜との接着力を弱めてから転写するので、被転写部材にほとんど圧力を加えることなく、良好な転写が可能であり、被転写部材が破壊するおそれはほとんどない。

【0035】このような本発明に係る金属膜の転写方法によれば、金属膜を高い強度を持つ中間媒体に転写しておき、これを用いて被転写部材に金属膜を転写させることとしてあるので、壊れやすいセラミックグリーンシートなどの被転写部材に金属膜を形成する場合でも、常温かつ低圧で転写でき、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、きわめて容易且つ確実に転写することができる。特に、被転写部材がたとえばセラミックグリーンシートなどのように壊れやすく、しかも5μm以下のように極めて薄いものであっても、常温かつ低圧で転写することができるので、被転写部材の金属膜パターンの周囲

が破壊されるおそれは少ない。

【0036】すなわち、本発明に係る金属膜の転写方法によれば、壊れやすい被転写部材に金属膜を転写しても、金属膜の周囲部分の破壊が生じにくいので、歩留まりの向上が期待でき、金属膜転写ラインの自動化が容易になる。

7

【0037】本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法では、上記金属膜の転写方法を用いているので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品を、きわめて容易且つ低コストで製 10造することができるとともに、製造ラインの自動化が容易となる。

【0038】積層セラミック電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装(SMD)チップ型電子部品が例示される。

#### [0039]

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図、図2は積層セラミックコンデンサの平面図、図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図、図4は金属膜転写用部材の斜視図、図5は図4に示すV-V線に沿う断面図、図6はグリーンシートへの金属膜の転写方法の一例を示す工程図である。

【0040】本実施形態では、積層セラミック電子部品として、図1および図2に示す積層セラミックコンデンサ2を例示し、その構造および製造方法を説明する。

#### 【0041】積層セラミックコンデンサ

まず、積層セラミックコンデンサの構造を説明する。図 1および図2に示すように、本実施形態に係る積層セラ ミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子 電極6と、第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体 4は、誘電体層10と、第1内部電極層12と、第2内 部電極層14とを有し、誘電体層10の間に、第1内部 電極層12と第2内部電極層12とが交互に積層してある多層構造を持つ。各第1内部電極層12の一端は、コンデンサ素体4の第1端部4aの外側に形成してある第 1端子電極6の内側に対して電気的に接続してある。また、各第2内部電極層14の一端は、コンデンサ素体4の第2端部4bの外側に形成してある第2端子電極8の 内側に対して電気的に接続してある。

【0042】本実施形態では、内部電極層12および14は、後述する金属膜22(図4参照)を誘電体グリーンシートに転写して形成され、金属膜22と同じ材質で構成されるが、その厚みは、焼成による水平方向の収縮分だけ金属膜22よりも厚くなる。

【0043】誘電体層10の材質は、特に限定されず、 たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム 50 および/またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数μm~数百μmのものが一般的である。

【0044】端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常10~50μm程度である。

【0045】このような積層型セラミックコンデンサ2の形状やサイズは目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合は、通常、 $0.6\sim3.2$ mm $\times0.3\sim1.6$ mm $\times0.1\sim1.2$ mm程度である。

【0046】積層セラミックコンデンサの製造方法 次いで、上述の積層セラミックコンデンサ2の製造方法 を説明する。まず、誘電体層用ペーストを準備する。誘 電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混 練して得られた有機溶剤系ペースト、または水溶性溶剤 系ペーストで構成される。誘電体原料としては、複合酸 化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸 塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、 混合して用いることができる。

【0047】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダとしては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが用いられる。また、有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。

30 【0048】また、水溶性溶剤系ペーストに用いられる水溶性溶剤としては、水に水溶性バインダ、分散剤などを溶解させた溶剤が用いられる。水溶系バインダとしては特に限定されず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョンなどが用いられる。

【0049】上述した各ペーストの有機ビヒクルの含有量は特に限定されず、通常の含有量、たとえばバインダは1~5重量%程度、溶剤は10~50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。

【0050】このような誘電体層用ペーストを用いて、 ドクターブレード法などにより、図3に示すグリーンシ ート10aを形成する。

【0051】次に、グリーンシート10aの表面に、図1に示す内部電極12となる金属膜のパターン12aを、転写法により形成する。また、別のグリーンシート10aの表面には、図1に示す内部電極14となる金属膜のパターン14aを、転写法により形成する。

【0052】金属膜のパターン12aおよび14aは、

同様な転写法によりグリーンシート10aの表面に形成 することができる。以下の説明では、グリーンシート1 〇 aの表面に電極のパターン12aを転写法により形成 する方法について説明する。

【0053】まず、図5に示すように、シート状基体2 0の表面に、パターン化した金属膜22および第1接着 層24を形成する。

【0054】基体20は、金属板、金属箔などの導電性 基体、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンな どの絶縁性基体、あるいは実質的に剥離しないように導 10 た、上記主成分以外に、メッキ浴には、応力調整剤、界 電性薄膜を絶縁性基体の表面に形成またはラミネートし た複合基体のいずれでも良いが、本実施形態では、導電 性基体を採用してあり、背面を絶縁被覆してある。な お、基体20の表面粗さは、形成する金属膜の厚さと比 較して充分に小さいことが望ましい。

【0055】パターン化した金属膜22を形成する手段 としては、特に限定されず、たとえばあらかじめ所望の パターン形状の開口部を有するマスクを介して、蒸着、 スパッタリングなどの真空成膜法により、基体20の表 面に金属膜22を形成し、必要に応じて、さらに電解メ ッキ、無電解メッキなどの湿式製膜法により所望の膜厚 まで金属膜22を成長させる方法が例示される。

【0056】しかしながら、本実施形態では、図6 (A)および(B)に示すように、まず、所望のパター ン形状の開口部62を有するメッキレジスト層60を基 体20の表面に形成した後に、この開口部62に金属膜 22を電解メッキ、無電解メッキなどの湿式成膜法によ り形成する方法を採用してある。

【0057】形成する金属膜22の厚さD1(図5参 照)は、用途に応じて適宜設定することができるが、た とえば薄層化が要求される積層セラミックコンデンサの 内部電極用としては、 $0.1\sim1.5\mu$ m程度とすれば 良い。

【0058】金属膜22の組成に関しては、制限はない が、積層セラミック電子部品の内部電極用としては、A g、Cu、Pd、Niなどの金属もしくはこれらの合金 とすれば良く、特に電解メッキ、無電解メッキにより金 属膜を形成する際には、P、B、S、Cなどの元素を含 んでいても良い。

【0059】また、金属膜22は単一の層から構成され ていても良く、あるいは2以上の組成の異なる金属膜か ら構成されていても良い。

【0060】金属膜22を形成する際の無電解メッキ浴 としては、たとえばニッケル合金膜の場合には、ホスフ ィン酸ナトリウムを還元剤としたニッケルーリンタイプ の浴、水素化ほう素ナトリウム、ジメチルアミンボラン などを還元剤としたニッケルーほう素タイプの浴などを 用いれば良いが、積層セラミック電子部品の電極として 用いる場合には、焼結時のセラミックとの反応を考慮し て、P、Bなどの共析量が少ない浴を選択するのが望ま LW

【0061】金属膜22を形成する際の電解メッキ浴と しては、たとえばニッケル金属膜を成膜する場合は、硫 酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸を主成分とするいわ ゆるワット浴、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケ ル、ほう酸を主成分とするスルファミン酸浴が使用され る。また、銅金属膜を成膜する場合には、ピロリン酸 銅、ピロリン酸カリウムを主成分とするいわゆるピロ銅 浴などの広く使われているメッキ浴が使用できる。ま 面活性剤、またはレベリング剤などの添加剤を含んでい ても良い。

1.0

【0062】次いで、図6(C)に示すように、基体2 0上に形成された金属膜22の表面に第1接着層24を 積層する。

【0063】第1接着層24の形成方法は、特に限定さ れないが、本実施形態では、電着塗装法により形成して ある。

【0064】第1接着層24の組成に関しては、本実施 形態では、熱可塑性有機高分子を含んで構成してある。 【0065】電着塗装法による熱可塑性有機高分子から 成る第1接着層24の形成は、上記パターン化された金 属膜22を形成した後、有機高分子エマルジョンまたは 溶液中に基体20を浸漬し、金属膜22を陰極または陽 極として電解処理することにより行われる。

【0066】有機高分子エマルジョンまたは溶液として は、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、アクリル 共重合系などが利用可能であるが、セラミック積層体を 焼成する際の熱分解性も考慮すると、アクリル系または アクリル共重合系の中から、陽極電解または陰極電解に よって析出可能なものを選択するのが望ましい。

【0067】第1接着層24の厚さD2(図5参照) は、後述する多孔性中間媒体に接着可能な程度の厚みが あればよく、好ましくはO. 1~10µmの範囲であ る。厚みD2は、電着電圧を所定の値に設定することに より制御することができる。電着塗装では、印加電圧に 応じた厚みの絶縁膜が金属の表面に形成された段階で、 絶縁膜の成長が停止するからである。

【0068】なお、前記有機高分子エマルジョンまたは 溶液には、通常の電着塗装法と同様に、必要に応じて有 機/無機の顔料などを添加することもでき、第1接着層 24の着色が可能であるとともに、積層セラミック電子 部品におけるセラミック層と金属膜との密着性改善、金 属膜の酸化防止などの効果を持たせることも可能であ る。

【0069】次いで、基体20上の形成されたレジスト 層60を、第1接着層24を溶解しないように選択した 有機溶剤、酸、アルカリなどの剥離液で剥離する。その 結果、図6(D)に示すように、シート状基体20の表 50 面に、剥離可能なように金属膜22が所定パターンで形

成され、金属膜22の表面に第1接着層24が積層され た金属膜転写用部材30が得られる。なお、レジスト層 60が比較的薄い場合には、レジスト層60を残した状 態で、後述する多孔性中間媒体への転写を行うことも可 能である。

【0070】次いで、得られた金属膜転写用部材30 を、図6(E)に示すように、その第1接着層24が多 孔性中間媒体40の表面に接触するように積層させ、両 者を、好ましくは20~40°C、の温度、および、好 ましくは5~100kg/cm<sup>2</sup> の圧力にて加圧す る。

【0071】その結果、第1接着層24の作用により、 所定パターンの金属膜22は、多孔性中間媒体40側に 良好に接着する。

【0072】次いで、図6(F)に示すように、基体2 ○を多孔性中間媒体40側から剥がすことで、第1接着 層24を介して金属膜22を多孔性中間媒体40の表面 に転写させる。

【0073】多孔性中間媒体40としては、図6に示す 実施形態では、沪紙を用いてある。多孔性中間媒体40 の厚みは、特に限定されず、たとえば0.05~0.2 mmの範囲で適宜決定される。

【0074】次いで、本実施形態では、図6(G),

(日)に示すように、所定パターンの金属膜22が第1 接着層24を介して転写された多孔性中間媒体40の表 面に、第2接着層形成溶液26を、全面に塗布し、塗布 後に、好ましくは20~80°Cの温度で、好ましくは 5~10分間乾燥させる。こうすることで、金属膜22 の形成されていない多孔性中間媒体40上の第2接着層 形成溶液26は、図6(I)に示すように、多孔性中間 媒体40内に拡散され、金属膜22の表面にのみ第2接 着層26aを形成することができる。

【0075】第2接着層26aを形成する第2接着層形 成溶液26は、後述する転写用薬液に溶解しないように 選択された有機結合剤を含むエマルジョンまたは溶液か ら構成される。こうした有機結合剤としては、たとえ ば、アルコール不溶のアクリル樹脂などが例示される。 溶液中には、必要に応じて有機/無機の顔料などの各種 添加剤を添加することもできる。

【0076】なお、本実施形態における塗布は、狭義の コーティングに限定されず、その溶液を散布あるいは噴 霧したり、その溶液で満たされた浴槽内に浸漬すること をも含む意味で用いられる。また、第2接着層26 aの 形成方法は、特に限定されず、前述した電着塗装法によ り形成してもよい。

【0077】また、第2接着層26aの厚みD3は、金 属膜厚と同等以下の薄さで、かつ均一であることが望ま しいが、こうした厚みにするには、エマルジョンの粒径 または分子量が十分小さいものを選択することが望まし 64

【0078】次いで、図6(J)に示すように、多孔性 中間媒体40の第2接着層26aが、図3に示すグリー ンシート10aの表面に接触するように積層させる。こ の際、常温にて多少加圧してもよい。

1 2

【0079】次いで、図6(K)に示すように、多孔性 中間媒体40の背面から、第1接着層24を構成する樹 脂を溶解可能な薬液50を供給する。その結果、第1接 着層24を構成する樹脂が、薬液50により溶解され て、多孔性中間媒体内に吸収拡散される。その後、多孔 10 性中間媒体40をグリーンシート10a側から剥がすこ とで、金属膜22が第2接着層26aを介してグリーン シート10 aの表面に良好に転写され、金属膜のパター ン12a (図3参照)が得られる。その他の金属膜のパ ターン14a(図3参照)も、同様にして転写法により 形成することができる。

【0080】多孔性中間媒体40への薬液50の供給方 法は、特に限定されず、多孔性中間媒体40の第1接着 層24側から供給しても、第1接着層24が形成されて いない面、すなわち多孔性中間媒体40の背面から供給 してもよく、さらには多孔性中間媒体40の全体を薬液 50に浸漬することとしても良い。

【0081】本発明において用いられる溶解用薬液50 は、前記第1接着層24を構成する樹脂との関係で適宜 決定される。

【0082】このような転写法により金属膜22が、図 3に示すパターン12aおよび14aで形成されたグリ ーンシート10aを、必要に応じて何らパターンが形成 されていないグリーンシート10aと共に複数枚積層 し、切断線16に沿って切断することで焼成前グリーン チップを得る。

【0083】次に、このグリーンチップに対して脱バイ ンダ処理および焼成処理を行う。脱バインダ処理は焼成 前に行われ、通常の条件で行えばよいが、特に内部電極 層の導電材としてニッケルやニッケル合金などの卑金属 を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を5 ~300℃/時間、より好ましくは10~100℃/時 間、保持温度を180~400℃、より好ましくは20 0~300℃、温度保持時間を0.5~24時間、より 好ましくは5~20時間とする。

【0084】グリーンチップの焼成雰囲気は、金属膜の 種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてニッ ケルやニッケル合金などの卑金属を用いる場合には、焼 成雰囲気の酸素分圧を1×10-8~1×10-12 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると内部 電極の導電材が異常焼結を起こして途切れてしまい、酸 素分圧が高すぎると内部電極が酸化される傾向にある。 また、焼成時の保持温度は1100~1400℃、より 好ましくは1200~1380℃である。この保持温度 が低すぎると緻密化が不充分となり、保持温度が高すぎ 50 ると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部

13

電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にあ る。

【0085】これ以外の焼成条件としては、昇温速度を 50~500℃/時間、より好ましくは200~300 ℃/時間、温度保持時間を0.5~8時間、より好まし くは1~3時間、冷却速度を50~500℃/時間、よ り好ましくは200~300℃/時間とし、焼成雰囲気 は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとし ては、たとえば窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿 して用いることが望ましい。

【0086】還元性雰囲気で焼成した場合は、コンデン サチップの焼結体にアニールを施すことが望ましい。上 述した脱バインダ処理、焼成およびアニール工程におい て、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえば ウェッターなどを用いることができる。この場合の水温 は5~75℃とすることが望ましい。

【0087】以上のようにして、図1および図2に示す コンデンサ素体4が得られる。この得られたコンデンサ 素体4の両端部に、端子電極6および8を形成すれば、 積層セラミックコンデンサ2が得られる。

【0088】本実施形態に係る積層セラミックコンデン サの製造方法によれば、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少 ない内部電極を持つ積層セラミックコンデンサを、きわ めて容易目つ低コストで製造することができるととも に、製造ラインの自動化を容易にすることができる。

【0089】以上本発明の実施形態について説明してき たが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるもの ではなく、本発明の要旨を逸脱しな範囲内において種々 なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0090】たとえば本発明では、長尺の基体を用いて 金属膜転写用部材を作製し、同じく長尺で作製した多孔 性中間媒体と重ね合わせ、搬送過程において加圧ロール でニップして第1転写工程を行い、その後、多孔性中間 媒体からセラミックグリーンシートへの第2転写工程を 搬送過程において連続して行っても良い。この場合に は、積層セラミック電子部品の生産性をさらに向上でき る。

【0091】さらに、上述した実施形態では、多孔性中 間媒体40を、その第2接着層26 aがグリーンシート 10aの表面に接触するように積層させた後に、多孔性 中間媒体40に、前記第1接着層24を構成する樹脂を 溶解可能な薬液50を供給して、金属膜22をグリーン シート10aに転写することとしているが、これに限定 されない。たとえば、多孔性中間媒体40を、その第1 接着層24を溶解可能な薬液50と接触させて前記第1 接着層24を溶解させた後に、前記多孔性中間媒体40 の金属膜22側をグリーンシート10aの表面に積層 し、その後に、前記グリーンシート10aの表面から前 記多孔性中間媒体40を引き離し、グリーンシート10

14

だし、その場合には、第1接着層24を溶解させた後、 グリーンシート10aの表面に積層させるまでの間に、 多孔性中間媒体40の表面から金属膜22がずれないよ うに、真空吸引装置などの保持手段により金属膜22を 多孔性中間媒体40の表面に保持しておきながら、グリ ーンシート10aの表面に積層して金属膜22を転写す ることが好ましい。

[0092]

【実施例】以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づ き説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。 10 【0093】実施例1

片面を全面的に絶縁し、他面を所望のパターン形状の開 口部を残してトルエン可溶性のメッキレジストを印刷し たステンレス板を基体として準備した。

【0094】基体に対する前処理として、アルカリ電解 脱脂、および塩酸酸洗を行った後、剥離処理液(日本化 学産業 製 ニッカノンタック)に1分間浸漬して易剥 離化処理を行った。

【0095】次いで、スルファミン酸ニッケル300g /L、臭化ニッケル5g/L、ほう酸30g/L、およ び応力減少剤としてのナフタリンジスルホン酸ナトリウ **ムO.** 5g/Lからなるスルファミン酸ニッケルメッキ 浴に浸漬し、温度50℃、pH4.5、陰極電流密度 5A/dm<sup>2</sup> にて6分間メッキ処理を行ない。 ッケル膜を析出させた。

【0096】蛍光X線膜厚計によって、ニッケル膜の厚 さを求めたところ、平均でO.5µmであった。

【0097】前記のニッケル膜形成済みのステンレス板 を陽極として、不揮発分濃度を3重量%、pHを7.0 に調製したアクリル酸エステルエマルジョン(日本NS C製、ヨドゾールAD93、エマルジョン径= $0.1\mu$ m、ガラス転移点=-10℃、アニオンタイプ)中に浸 漬し、10 Vの電圧で60秒間の電着処理を行なってア クリル酸エステル樹脂からなる第1接着層を形成した。 【0098】接着層の外観は透明で、全面的に干渉色を 呈しており、重量増加量からその厚さを求めたところ  $0.6\mu m$ であった。

【0099】前記のニッケル膜および第1接着層の形成 されたステンレス板をトルエンによって洗浄し、パター ン化のためのメッキレジストを溶解除去した。この際、 電着された第1接着層は溶解せず、ニッケル膜上に残留 していた。

【0100】こうして得られた、第1接着層を形成した パターン化されたニッケル膜上に、沪紙(定量用、N o. 5C) を重ね合わせ、常温において20kg/cm 2 の圧力で加圧した後、直ちにニッケル膜側のベース フィルムを取り除いた。沪紙上には、ニッケル膜が、転 写不良なく良好に転写されていた。

【0101】次いで、得られたニッケル膜が形成された aの表面に金属膜22を転写することとしてもよい。た 50 沪紙のニッケル膜側を、ポリエチレンテレフタレート製

ベースフィルム上に形成されたアクリル系有機結合剤とチタン酸バリウムと可塑剤などの添加剤とからなる厚さ 4μmのグリーンシート上に重ね合わせ、目開き 0.3 mmの金属網を用いて5g/сm² の軽荷重を加え、隙間ができないように密着させた。その状態で、前記第 1接着層を溶解可能なエタノールを噴霧(または滴下)し、当該エタノールが乾燥した後に、金属網を取り除き、戸紙をグリーンシートの表面から引き離した。

【0102】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。なお、その後に、数回、ニッケル膜面を摩擦すると、ニッケル膜が若干剥離した。

#### 【0103】実施例2

実施例1と同様に、沪紙上にニッケル膜が転写されたニッケル膜転写済み沪紙を作製した。このニッケル膜転写済み沪紙を、アルコール不溶性のアクリル樹脂(デュポン 製、エルバサイト2046)の0.5%トルエン溶液中に浸漬し、液切り、乾燥して、ニッケル膜の表面に、厚さ0.1μmの第2接着層を形成した。

【0104】次いで、第2接着層が形成されたニッケル 膜転写済み沪紙の前記第2接着層側を、実施例1と同様 に、グリーンシート上に重ねてニッケル膜の転写を行っ た。

【 0 1 0 5 】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。また、実施例 1 と同様に、数回、ニッケル膜面を摩擦してみたが、ニッケル膜は剥離しなかった。さらに、得られたグリーンシートを真空吸着して搬送してみても、ニッケル膜の剥がれば生じなかった。

#### 【0106】実施例3

沪紙の代わりに、ポリエチレンテレフタレート製の不織布を用いた以外は、実施例1と同様にして、不織布上に、ニッケル膜が転写されたニッケル膜転写済み不織布を作製した。このニッケル膜転写済み不織布のニッケル膜の表面に、実施例2と同様の方法で、第2接着層を形成した。

【0107】次いで、第2接着層が形成されたニッケル 膜転写済み不織布の前記第2接着層側を、実施例1と同様に、グリーンシート上に重ね合わせ、その後、ニッケル膜転写済み不織布の全面に、1%炭酸アンモニウム水 溶液をスプレーし、当該液が乾燥した後に、不織布をグリーンシートの表面から引き離した。

【0108】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。また、実施例2と同様に、数回、ニッケル膜面を摩擦してみたが、ニッケル膜は剥離せず、さらに得られたグリーンシートを真空吸着して搬送してみても、金属に剥がれは生 50

じなかった。

## 【0109】実施例4

実施例2と同様に、沪紙上にニッケル膜が転写されたニッケル膜転写済み沪紙を作製した。また、このニッケル膜転写済み沪紙のニッケル膜の表面に、実施例2と同様にして第2接着層を形成した。

16

【0110】得られたニッケル膜転写済み沪紙の第2接着層とは反対面から、真空ポンプを用いて吸引し、ニッケル膜の脱落による移動を防止しつつ、沪紙にエタノー10 ルを浸透させて電着による第1接着層のみを溶解させて接着力をなくした。エタノールが乾燥した後にグリーンシートを重ね合わせ、ゴム弾性体を用いて、50g/cm<sup>2</sup> の圧力を加えた後、沪紙をグリーンシートの表面から引き離した。

【0111】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。また、顕微鏡を用いて、グリーンシート表面のニッケル膜周辺部分を観察したが、グリーンシートに欠陥は認められな20かった。

#### 【0112】比較例1

実施例1と同様に、所定パターンのニッケル膜および第 1接着層が形成されたステンレス板を作製した。

【0113】このステンレス板のニッケル膜側を、実施例1と同様の厚さ $4\mu$ mのグリーンシートの表面に対向させて重ね、常温にて $5kg/cm^2$ の圧力で加圧し、ニッケル膜を転写した。

【0114】ニッケル膜は完全に転写したが、グリーンシートを顕微鏡で観察してみると、ニッケル膜パターンの周囲にそって、破壊されている場所が確認された。

#### [0115]

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい被転写部材の表面に、きわめて容易且つ確実に転写することができ、特に転写ラインの自動化に適した金属膜の転写方法を提供することができる。

【0116】また、本発明によれば、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品を、きわめて容易且つ低コストで製造することができ、特に製造ラインの自動化に適した積層セラミック電子部品の製造方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図である。

【図2】 図2は積層セラミックコンデンサの平面図である。

【図3】 図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図である。

【図4】 図4は金属膜転写用部材の斜視図である。

18

【図5】 図5は図4に示すV-V線に沿う断面図であ る。

【図6】 図6はグリーンシートへの金属膜の転写方法 の一例を示す工程図である。

【図1】

# 【符号の説明】

2… 積層セラミックコンデンサ

4… コンデンサ素体 6… 第1端子電極 8… 第2端子電極

10… 誘電体層

10a… グリーンシート

12… 第1内部電極層

12a… パターン

14… 第2内部電極層

14a… パターン

20… 基体

22… 金属膜

24… 第1接着層

26… 第2接着層形成溶液

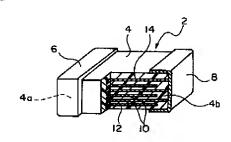
26a… 第2接着層

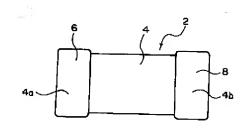
30… 金属膜転写用部材

10 40… 多孔性中間媒体

50… 薬液

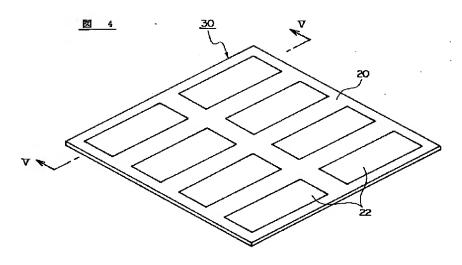
図 1

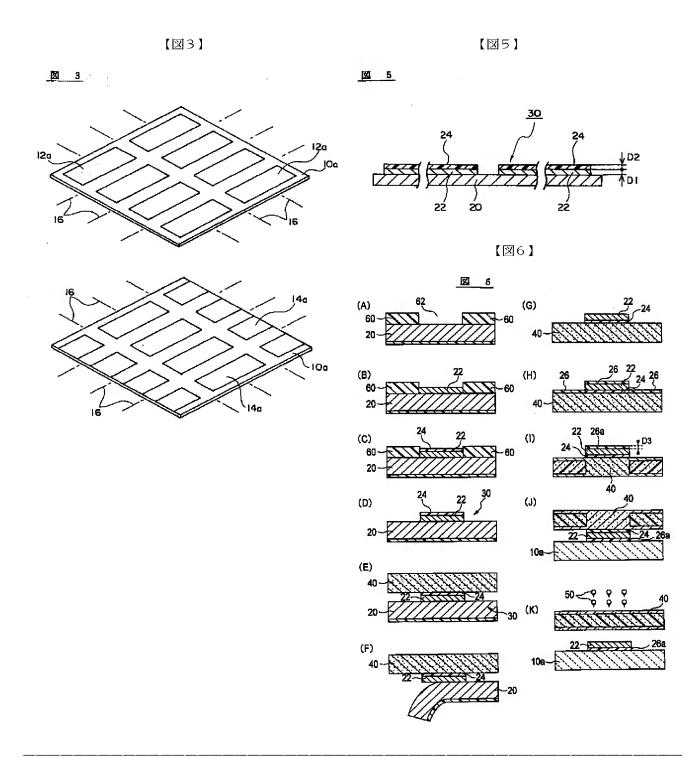




【図2】

【図4】





# 【手続補正書】

【提出日】平成12年3月16日(2000.3.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正内容】

【0100】こうして得られた、第1接着層を形成したパターン化されたニッケル膜上に、沪紙(定量用、No.5C)を重ね合わせ、常温において20kg/cm2の圧力で加圧した後、直ちにステンレス板を取り除いた。沪紙上には、ニッケル膜が、転写不良なく良好に転写されていた。

### フロントページの続き

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AC10 AE00 AE01

AEO2 AEO3 AFO6 AHO1 AHO5

AH06 AH09 AJ01

5E082 AA01 AB03 BC38 BC40 EE05

EE23 EE35 EE37 EE39 FG06

FG26 FG27 FG46 FG54 GG10

GG11 JJ03 LL01 LL02 LL03

LL35 MM11 MM22 MM23 MM24

5E343 AA23 BB44 CC01 DD43 DD56

ER13 GG11

**PAT-NO:** JP02000357625A

**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2000357625 A

TITLE: METHOD FOR TRANSFERRING

METALLIC FILM AND PRODUCTION

OF MULTILAYER CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

PUBN-DATE: December 26, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

MIYASHITA, MASATAKA N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

TDK CORP N/A

**APPL-NO:** JP11169192

**APPL-DATE:** June 16, 1999

INT-CL (IPC): H01G004/12 , H01G004/30 ,

H05K003/20

### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of multilayer ceramic electronic component suitable for automation of production line.

SOLUTION: The production method of multilayre ceramic electronic component comprises a first

contact step for bringing the first adhesive layer 24 side of a metallic film transfer member 30, where a metallic film 22 is formed in a given pattern on the surface of a substrate 20 and the first adhesive layer 24 is formed on the surface of the metallic film 22, into contact with the surface of a porous intermediate medium 40, a first transfer step for separating the substrate 20 from the porous intermediate medium 40 and transferring the metallic film 22 in the given pattern onto the surface of the porous intermediate medium 40 through the first adhesive layer 24, a second contact step for bringing the metallic film 22 side of the porous intermediate medium 40 into contact with a green sheet 10a, a step for weakening adhesion of the first adhesive layer 24, a step for laminating the green sheet 10a to which the metallic film 22 is transferred in the given pattern along with another green sheet, and a step for firing the laminated green sheet 10a.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO